

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開実用新案公報 (U)

(11) 実用新案出願公開番号

実開平5-4135

(43) 公開日 平成5年(1993)1月22日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

G02F 1/1337

識別記号

525

庁内整理番号

7610-2K

7348-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全2頁)

(21) 出願番号 実願平3-49980

(22) 出願日 平成3年(1991)6月28日

(71) 出願人 000001443

カシオ計算機株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目6番1号

(72) 考案者 中島 靖

東京都八王子市石川町2951番地の5 カシ  
オ計算機株式会社八王子研究所内

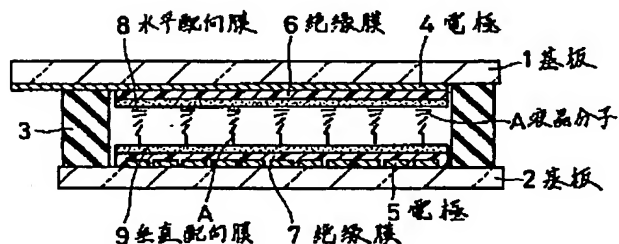
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【考案の名称】 ハイブリッド配向液晶素子

(57) 【要約】

【目的】 水平配向膜を形成する基板上に能動素子があっても、この能動素子に静電気による破壊を発生させることなく上記水平配向膜を形成することができ、しかも、他方の基板に形成する垂直配向膜の配向性も配向膜全域にわたって均一にし、液晶分子を一様に配向させて良好な光学特性を得ることができるハイブリッド配向液晶素子を提供する。

【構成】 一方の基板1に設ける水平配向膜8を、ポリアミク酸と長鎖アルキルアミンとを反応させてなる化合物の単分子膜をLB法により少なくとも1層以上被着させた単分子積層膜をイミド化したポリイミド膜で形成し、他方の基板2に設ける垂直配向膜9を、上記化合物の単分子膜をLB法により少なくとも1層以上被着させた単分子積層膜で形成した。



BEST AVAILABLE COPY

1

## 【実用新案登録請求の範囲】

【請求項 1】 液晶分子を両基板間においてハイブリッド配向させた液晶素子において、液晶層をはさんで対向する一対の基板の一方に、ポリアミック酸と長鎖アルキルアミンとを反応させてなる化合物の単分子膜をラングミュア・プロジェクト法により少なくとも 1 層以上被着させた単分子積層膜をイミド化したポリイミド膜からなる水平配向膜を設け、他方の基板に、ポリアミック酸と長鎖アルキルアミンとを反応させてなる化合物の単分子膜をラングミュア・プロジェクト法により少なくとも 1

2

層以上被着させた単分子積層膜からなる垂直配向膜を設けたことを特徴とするハイブリッド配向液晶素子。

## 【図面の簡単な説明】

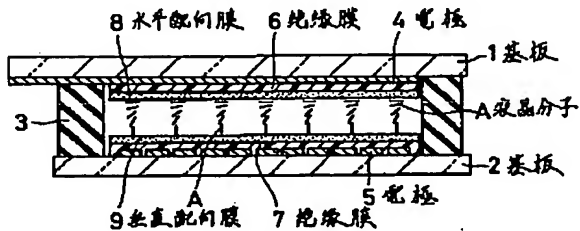
【図 1】 本考案の一実施例を示すハイブリッド配向液晶素子の断面図。

【図 2】 液晶素子の基板上に単分子膜を被着させる方法を示す図。

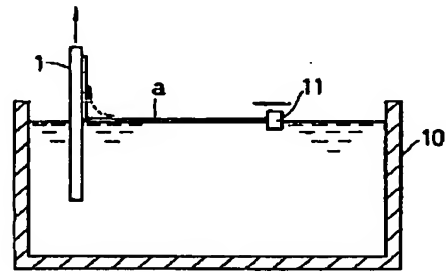
## 【符号の説明】

1, 2…基板、4, 5…電極、6, 7…絶縁膜、8…水平配向膜、9…垂直配向膜、A…液晶分子。

【図 1】



【図 2】



## 【考案の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

## 【産業上の利用分野】

本考案は液晶分子をハイブリッド配向させた液晶素子に関するものである。

【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

液晶素子として、液晶層をはさんで対向する一对の基板の一方に水平配向膜を形成し、他方の基板に垂直配向膜を形成して、液晶分子を両基板間においてハイブリッド配向させたものがある。

【 0 0 0 3 】

このハイブリッド配向液晶素子としては、従来、その一方の基板に、ポリイミド膜等の有機高分子化合物膜の膜面をラビング処理した水平配向膜を設け、他方の基板に、シランカップリング剤等の界面活性剤からなる垂直配向膜を設けたものが知られている。

【 0 0 0 4 】

## 【考案が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来のハイブリッド配向液晶素子は、その一方の基板に設ける水平配向膜を、基板上に有機高分子化合物を塗布してその膜面をラビング処理する方法で形成したものであるため、上記ラビング処理時に静電気が発生し、そのため、基板上に薄膜トランジスタや薄膜ダイオード等の能動素子を形成しているアクティブマトリックス液晶素子では、水平配向膜を形成する際に上記能動素子が静電気によって破壊されてしまうことがあるという問題をもっていた。

【 0 0 0 5 】

また、上記従来のハイブリッド配向液晶素子は、他方の基板に設ける垂直配向膜を、基板上に界面活性剤の溶液を塗布して形成したものであるため、界面活性剤溶液の塗布むらにより、形成された垂直配向膜の配向性にばらつきが生じ、そのため、液晶分子を一様に配向させることができないから、良好な光学特性が得られないという問題ももっていた。

【 0 0 0 6 】

本考案の目的は、水平配向膜を形成する基板上に薄膜トランジスタや薄膜ダイオード等の能動素子があっても、この能動素子に静電気による破壊を発生させることなく上記水平配向膜を形成することができ、しかも、他方の基板に形成する垂直配向膜の配向性も配向膜全域にわたって均一にし、液晶分子を一様に配向させて良好な光学特性を得ることができるハイブリッド配向液晶素子を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本考案のハイブリッド配向液晶素子は、液晶層をはさんで対向する一対の基板の一方に、ポリアミック酸と長鎖アルキルアミンとを反応させてなる化合物の単分子膜をラングミュア・プロジェット法により少なくとも1層以上被着させた単分子積層膜をイミド化したポリイミド膜からなる水平配向膜を設け、他方の基板に、ポリアミック酸と長鎖アルキルアミンとを反応させてなる化合物の単分子膜をラングミュア・プロジェット法により少なくとも1層以上被着させた単分子積層膜からなる垂直配向膜を設けたことを特徴とするものである。

【0008】

【作用】

上記水平配向膜は、上記化合物の単分子膜をラングミュア・プロジェット法により少なくとも1層以上被着させた単分子積層膜をイミド化したポリイミド膜であり、このポリイミド膜は、それ自体が水平配向性をもっている。

【0009】

すなわち、上記ラングミュア・プロジェット法は、水面上に単分子膜を作り、あらかじめ水中に垂直に浸漬させておいた基板を一定速度で引上げながら、水面上の単分子膜を基板上に被着させて行く方法であり、この方法で基板上に被着された単分子膜は、分子長の長い単分子が基板の引上げ方向に沿って並んでいるため、この上記単分子積層膜をイミド化させたポリイミド膜は、液晶分子を一方向に水平配向させる配向性をもっている。

【0010】

したがって、本考案のハイブリッド配向液晶素子によれば、上記水平配向膜を

ラビング処理を行なうことなく形成できるから、この水平配向膜を形成する基板上に薄膜トランジスタや薄膜ダイオード等の能動素子があっても、この能動素子に静電気による破壊を発生させることなく上記水平配向膜を形成することができる。

【 0 0 1 1 】

また、上記垂直配向膜は、上記化合物の単分子膜を上記ラングミュア・ブロッジエット法により少なくとも 1 層以上被着させた単分子積層膜であるため、この垂直配向膜の配向性は配向膜全域にわたって均一であり、したがって、本考案のハイブリッド配向液晶素子によれば、液晶分子を一様に配向させて、良好な光学特性を得ることができる。

【 0 0 1 2 】

【実施例】

以下、本考案の一実施例を図 1 および図 2 を参照して説明する。

【 0 0 1 3 】

図 1 は液晶素子の断面図である。この液晶素子は、ガラス等からなる一対の透明基板 1, 2 を枠状のシール材 3 を介して接合し、この両基板 1, 2 間のシール材 3 で囲まれた領域に液晶を封入したもので、上記両基板 1, 2 の互いに対向する面にはそれぞれ、透明電極 4, 5 が形成されている。また、この両基板 1, 2 の電極形成面は、酸化珪素 (SiO<sub>2</sub>) 等からなる透明な絶縁膜 6, 7 で覆われており、配向膜 8, 9 は上記絶縁膜 6, 7 の上に形成されている。

【 0 0 1 4 】

上記配向膜 8, 9 のうち、一方の基板 (図では上基板) 1 に設けられている配向膜は水平配向膜、他方の基板 2 に設けられている配向膜は垂直配向膜であり、液晶分子は、一方の基板 1 面において水平配向され、他方の基板 2 面で垂直配向されて、両基板 1, 2 間において図示のようにハイブリッド配向されている。

【 0 0 1 5 】

上記水平配向膜 8 は、ポリアミック酸と長鎖アルキルアミンとを反応させてなる化合物の単分子膜を少なくとも 1 層以上 (例えば数層ないし数十層) 重ねて被着させた単分子積層膜をイミド化したポリイミド膜からなっている。

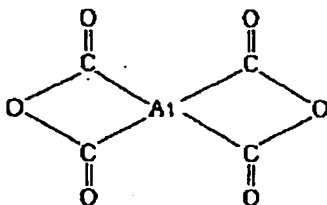
この水平配向膜8は、次のような方法で形成する。

【 0 0 1 6 】

上記ポリアミック酸は、下記の【化3】の構造式で表わされ、このポリアミック酸は、【化1】の構造式で表わされるテトラカルボン酸と、【化2】の構造式で表わされるジアミンとを合成して得られる。

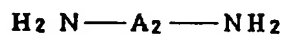
【 0 0 1 7 】

【化1】



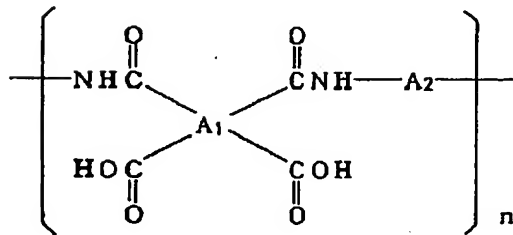
【 0 0 1 8 】

【化2】



【 0 0 1 9 】

【化3】



nは1以上の整数

【 0 0 2 0 】

【 0 0 2 1 】

$$\begin{array}{c} \text{R}_1 - \text{N} - \text{R}_2 \\ | \\ \text{R}_3 \end{array}$$

R<sub>3</sub> は長鎖のアルキル基

上記ポリアミック酸を溶媒に溶かした溶液と、上記長鎖アルキルアミンを同じ溶媒に溶かした溶液とを 1 : 1 の割合で混合し、下記の上記ポリアミック酸と長鎖アルキルアミンとをイオン結合反応させて、下記の【化 5】の構造式で表わされるポリアミック酸誘導体化合物（ポリアミック酸塩）の溶液を作成する。なお、上記ポリアミック酸および長鎖アルキルアミンの溶媒としては、NMP（N-メチル-2-ピロリジノン）とベンゼンを 1 : 1 の割合で混合した混合溶媒を用いる。また、長鎖アルキルアミン溶液の濃度は、ポリアミック酸溶液の濃度と同じか、あるいはそれより濃い濃度とする。

【 0 0 2 3 】

$$\left[ \begin{array}{c} \text{NH} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \quad \text{C}(=\text{O}) \text{NH} \text{---} \text{A}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{A}_1 \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(=\text{O}) \text{O}^- \quad \text{O}^- \text{C}(=\text{O}) \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_1 \text{---} \text{N}^+ \text{---} \text{R}_2 \quad \text{R}_1 \text{---} \text{N}^+ \text{---} \text{R}_2 \\ \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{R}_3 \quad \quad \quad \text{R}_3 \end{array} \right]_n$$

## 【 0 0 2 4 】

そして、上記水平配向膜 8 は、透明電極 4 を形成しその上に絶縁膜 6 を形成した基板 1 上に、ラングミュア・プロジェクト法（以下LB法という）により上記ポリアミック酸誘導体化合物の単分子膜を所要層に被着させ、この単分子積層膜を、熱処理と化学処理とによりイミド化して形成する。

図 2 は、基板 1 上にポリアミック酸誘導体化合物の単分子膜をLB法によって被着させる方法を示している。この単分子膜の被着は次のようにして行なう。

まず、上記基板 1 の単分子膜被着面（絶縁膜 6 面）に親水性処理を施し、この基板 1 を水槽 10 内の水中に垂直に浸漬させる。

## 【 0 0 2 5 】

次に、水面高さに設けたバー状の移動バリア 11 と基板 1 との間の水面上に上記ポリアミック酸誘導体化合物の溶液を滴下して、その単分子膜 a を水面上に展開させる。

## 【 0 0 2 6 】

次に、移動バリア 11 を基板方向に移動させて水面上の単分子を密集させ、単分子膜 a の表面圧を一定圧（25 dyn/cm）に調整した後、移動バリア 11 を基板方向に一定速度（2 mm/min）で移動させて単分子膜 a を基板方向に押しながら、これに同調させて基板 1 を引上げて、水面上の単分子膜 a を基板 1 上に被着させる。

## 【 0 0 2 7 】

このとき、水面上の単分子は、親水性をもつ部分が親水性処理を施してある基板 1 に付着して引上げられるため、単分子膜 a は、分子がほぼ一方向に並んだ状態で基板 1 上に被着する。

以下は、上記単分子膜 a の被着工程を繰返して、基板 1 上に上記単分子膜 a を所要の厚さに積層する。

## 【 0 0 2 8 】

このようにして基板 1 上にポリアミック酸誘導体化合物の単分子膜 a を所要の厚さに積層して被着させた後は、この単分子積層膜を、200℃以上（望ましく



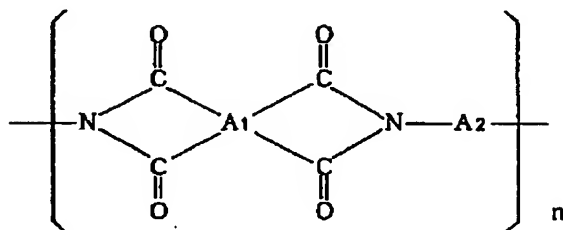
は300℃程度)で約1時間加熱する熱処理と、酸無水物等の溶液による化学処理とを行なって、基板1上の単分子積層膜をイミド化し、これをポリイミド膜(水平配向膜8)とする。

【0029】

このポリイミド膜は、ポリアミック酸と長鎖アルキルアミンとがイオン結合した化合物であるポリアミック酸誘導体化合物のアルキルアミンを除去するとともに、イミド化したもので、次の【化6】のような構造をもっている。

【0030】

【化6】



【0031】

ここで、上記単分子積層膜のイミド化を、熱処理と化学処理との両方を併用して行なっているのは、ポリイミド分子の直線性が良く、配向膜全域にわたって配向性の良い水平配向膜を得るためである。

【0032】

すなわち、ポリアミック酸誘導体化合物をイミド化する方法としては、一般に、上記酸無水物等の溶液による化学処理が採用されており、この化学処理によれば、ポリアミック酸をほぼ完全にイミド結合させた良質のポリイミドを得ることができる。

【0033】

しかし、上述したLB法により基板1上に被着された単分子積層膜は、分子長軸の平均的な方向は一定ではあるが、個々の分子の主鎖の向きにはばらつきがあるし、また折れ曲がった状態で基板1に付着している分子もあるため、上記単分

子積層膜を化学処理だけでイミド化したのでは、形成されたポリイミド膜が、ポリイミド主鎖の直線性が悪く、配向性の劣る膜となる。

【 0 0 3 4 】

そこで、この実施例では、上記単分子積層膜のイミド化を、熱処理と化学処理との両方を併用して行なっているものであり、上記のように200℃以上の温度で熱処理を行なうと、ポリアミック酸の分子が動きやすくなって再配列し、全ての分子の向きが一様に揃うとともに、折れ曲がっている分子も直線状に伸びて他の分子と同じ方向に向くため、ポリアミック酸をイミド結合させる際にポリイミド主鎖の直線性が良くなる。

【 0 0 3 5 】

したがって、この熱処理と上記化学処理との両方を併用して上記単分子積層膜をイミド化すれば、ポリイミド主鎖の直線性が良く、しかもほぼ完全にイミド化された良好な膜質のポリイミド膜からなる水平配向膜8を得ることができる。この水平配向膜8は、そのポリイミド主鎖の直線性が良いため、液晶に対する配向規制力が強い。

【 0 0 3 6 】

上記熱処理は、化学処理によるイミド化を行なう前に行なっても、化学処理後に行なってもよく、熱処理を先に行なう場合は、ポリアミック酸誘導体化合物が加熱によりイミド化するとともに、次の化学処理によって、このポリアミック酸誘導体化合物のイミド化が進み、脱水閉環反応が完結する。

【 0 0 3 7 】

また、化学処理を先に行なう場合は、まずポリアミック酸の単分子がほぼ完全にイミド化し、次の熱処理により分子が再配列して、ポリイミド主鎖が直線状になる。この場合は、先の化学処理に用いた酸無水物等の溶液の各種溶媒も加熱によって除去できるため、水平配向膜（ポリイミド膜）8から液晶中に上記各種溶媒が溶け込んでしまうことはなく、したがって、液晶素子の信頼性を向上させることができる。

【 0 0 3 8 】

なお、この実施例では、上記単分子膜aを所要の厚さに積層して被着させた単

分子積層膜を、熱処理と化学処理とによりイミド化しているが、この単分子積層膜のイミド化は熱処理だけで行なってもよく、ポリアミック酸は、熱処理によってもイミド結合するため、熱処理だけでも、ポリイミド膜からなる水平配向膜を得ることができる。

## 【0039】

一方、他方の基板2に設けた垂直配向膜9は、前述した水平配向膜8の形成に用いた、ポリアミック酸と長鎖アルキルアミンとを反応させてなる化合物の単分子膜を少なくとも1層以上（例えば数層ないし数十層）重ねて被着させた単分子積層膜からなっている。

この垂直配向膜9は、次のような方法で形成する。

## 【0040】

上記【化3】の構造式で表わされるポリアミック酸を溶媒に溶かした溶液と、上記【化4】の構造式で表わされる長鎖アルキルアミンを同じ溶媒に溶かした溶液とを1:1の割合で混合し、下記の上記ポリアミック酸と長鎖アルキルアミンとをイオン結合反応させて、上記【化5】の構造式で表わされるポリアミック酸誘導体化合物（ポリアミック酸塩）の溶液を作成する。なお、上記ポリアミック酸および長鎖アルキルアミンの溶媒としては、前述したNMP（N-メチル-2-ピロリジノン）とベンゼンを1:1の割合で混合した混合溶媒を用いる。また、長鎖アルキルアミン溶液の濃度は、ポリアミック酸溶液の濃度と同じか、あるいはそれより濃い濃度とする。

## 【0041】

そして、垂直配向膜9は、透明電極5を形成しその上に絶縁膜7を形成した基板2上に、前述したLB法によって上記ポリアミック酸誘導体化合物の単分子膜を所要層に被着させ、この単分子積層膜を乾燥して形成する。

## 【0042】

この垂直配向膜9は、上記化合物の単分子膜を少なくとも1層以上被着させた単分子積層膜であるため、この垂直配向膜9の配向性は配向膜全域にわたって均一であり、したがって液晶分子Aを一様に配向させることができる。

## 【0043】

すなわち、上記ハイブリッド配向液晶素子は、その一方の基板1に設ける水平配向膜8を、前述した化合物の単分子膜をLB法により少なくとも1層以上被着させた単分子積層膜をイミド化したポリイミド膜で形成し、他方の基板2に設ける垂直配向膜9を、上記化合物の単分子膜を上記LB法により少なくとも1層以上被着させた単分子積層膜で形成したものである。

【 0 0 4 4 】

そして、このハイブリッド配向液晶素子においては、上記水平配向膜8となるポリイミド膜を、上記LB法で被着させた単分子積層膜をイミド化して形成しているため、このポリイミド膜は、それ自体が水平配向性をもっており、したがって、上記水平配向膜8をラビング処理を行なうことなく形成できるから、この水平配向膜8を形成する基板1上に薄膜トランジスタや薄膜ダイオード等の能動素子（図1では図示せず）があっても、この能動素子に静電気による破壊を発生させることなく上記水平配向膜8を形成することができる。

【 0 0 4 5 】

なお、上記実施例においては、電極4、5の形成面を絶縁膜5、6で覆って、その上に配向膜8、9を形成しているが、本発明はこれに限ることなく、配向膜8、9のみで電極4、5間の絶縁性が保てる場合には、この絶縁膜5、6を設ける必要はない。

【 0 0 4 6 】

また、上記ハイブリッド配向液晶素子では、他方の基板2に設ける垂直配向膜9を、上記化合物の単分子膜をLB法により少なくとも1層以上被着させた単分子積層膜で形成しているため、この垂直配向膜9の配向性は配向膜全域にわたって均一であり、したがって、このハイブリッド配向液晶素子によれば、液晶分子Aを一様に配向させて、良好な光学特性を得ることができる。

【 0 0 4 7 】

【 考 案 の 効 果 】

本考案のハイブリッド配向液晶素子は、その一方の基板に設ける水平配向膜を、ポリアミック酸と長鎖アルキルアミンとを反応させてなる化合物の単分子膜をLB法により少なくとも1層以上被着させた単分子積層膜をイミド化したポリイ

ミド膜で形成し、他方の基板に設ける垂直配向膜を、上記化合物の単分子膜をLB法により少なくとも1層以上被着させた単分子積層膜で形成したものであるから、水平配向膜を形成する基板上に薄膜トランジスタや薄膜ダイオード等の能動素子があっても、この能動素子に静電気による破壊を発生させることなく上記水平配向膜を形成することができ、しかも、他方の基板に形成する垂直配向膜の配向性も配向膜全域にわたって均一にし、液晶分子を一様に配向させて、良好な光学特性を得ることができる。